



多孔質材料を利用した高感度レーザー分析技術の開発

～希薄溶液の微量分析を目指して～

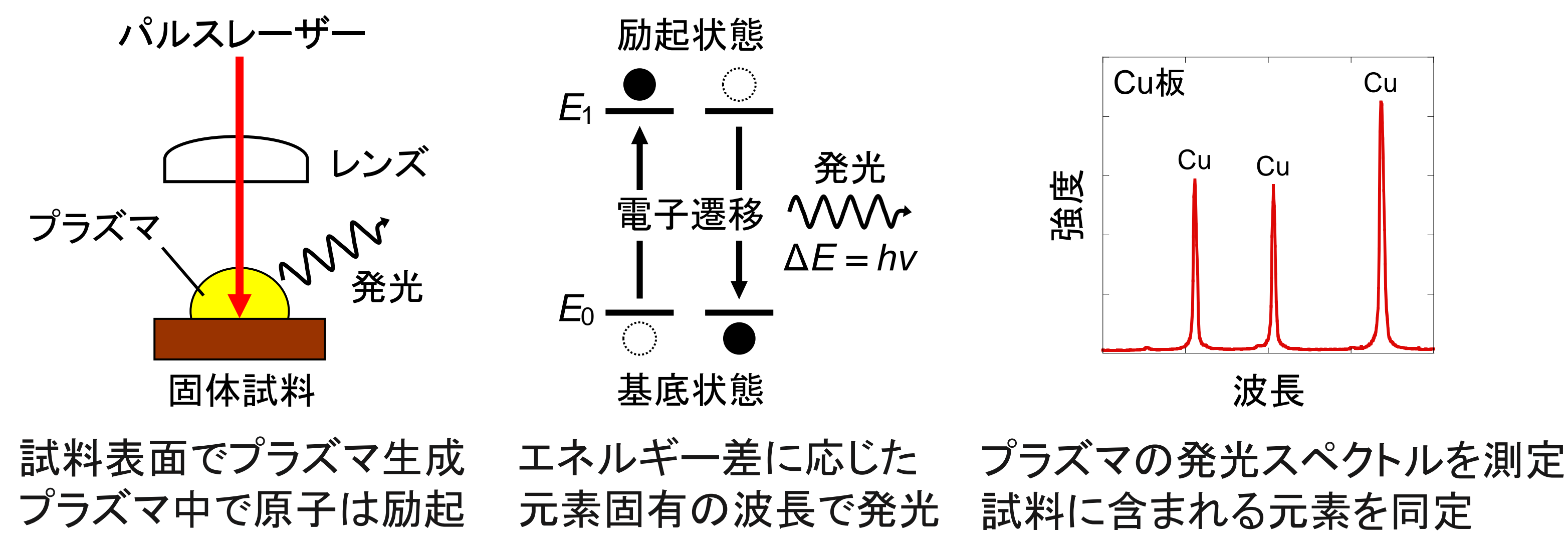
大学院工学研究科 化学工学専攻

◎D1 島津佑輔, M2 仲野春香, 助教 松本 歩, 教授 八重真治

はじめに | レーザー誘起ブレイクダウン分光(LIBS)の原理と特徴

○ 原理

パルスレーザー光を試料表面に集光照射し、生成したプラズマの発光スペクトルを測定して試料の元素を同定



○ 特徴

- 現場分析** 大気中、水中、高温・高圧・放射線環境
- 迅速分析** 前処理がほとんど不要、1秒以内にスペクトル取得
- 遠隔分析** 光ファイバーによるレーザー光やプラズマ光の伝送
- 多元素分析** 水素から超ウラン元素まで

→ 極限環境におけるその場分析技術への応用

- 宇宙** 火星探査機に搭載、火星表面の分析(右図)
- 深海** 深海底での熱水鉱床の分析
- 放射線環境** 福島第一原発での核燃料デブリの分析

火星探査(NASA)



Opt. Photonics News 1, 27 (2013).

目的 福島第一原発の原子炉内部に滞留する汚染水のその場分析 → LIBSによる液体分析技術の開発

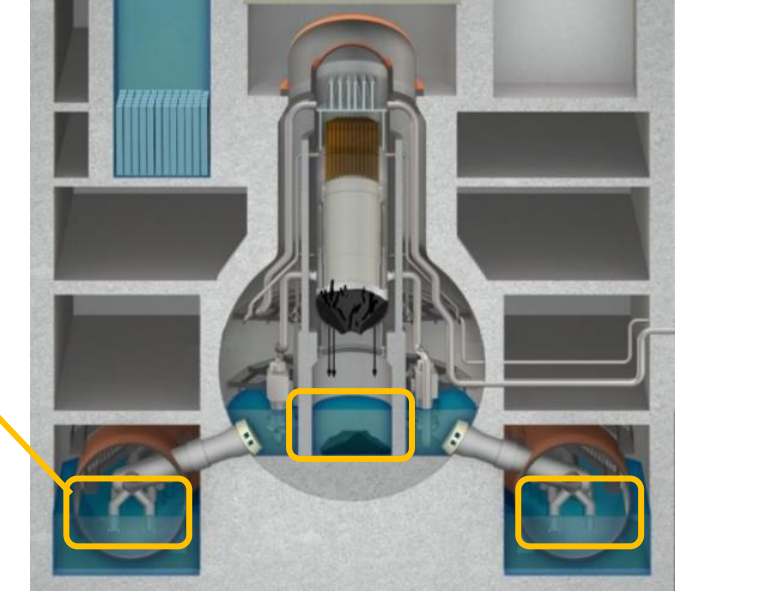
- 課題**
 - 現状のLIBS装置によって液体を直接分析することは難しい
 - 汚染水は放射性物質を含むため、微量溶液の分析が要求される

→ 微量溶液に含まれる成分を高感度に検出できるその場分析技術の開発が必要

滞留水

- 放射性物質を含む
- 炉内から取り出して処分する必要がある

原子炉内部(作成: IRID)



提案 | 多孔質シリコンを利用した蒸発乾固LIBSによる微量溶液の分析^[1]

[1] 松本 歩, 八重真治, 特願2019-099115.

「蒸発乾固LIBS」と「多孔質シリコン」を組み合わせ、希薄溶液の微量分析を目指す

○ 蒸発乾固LIBS^[2]

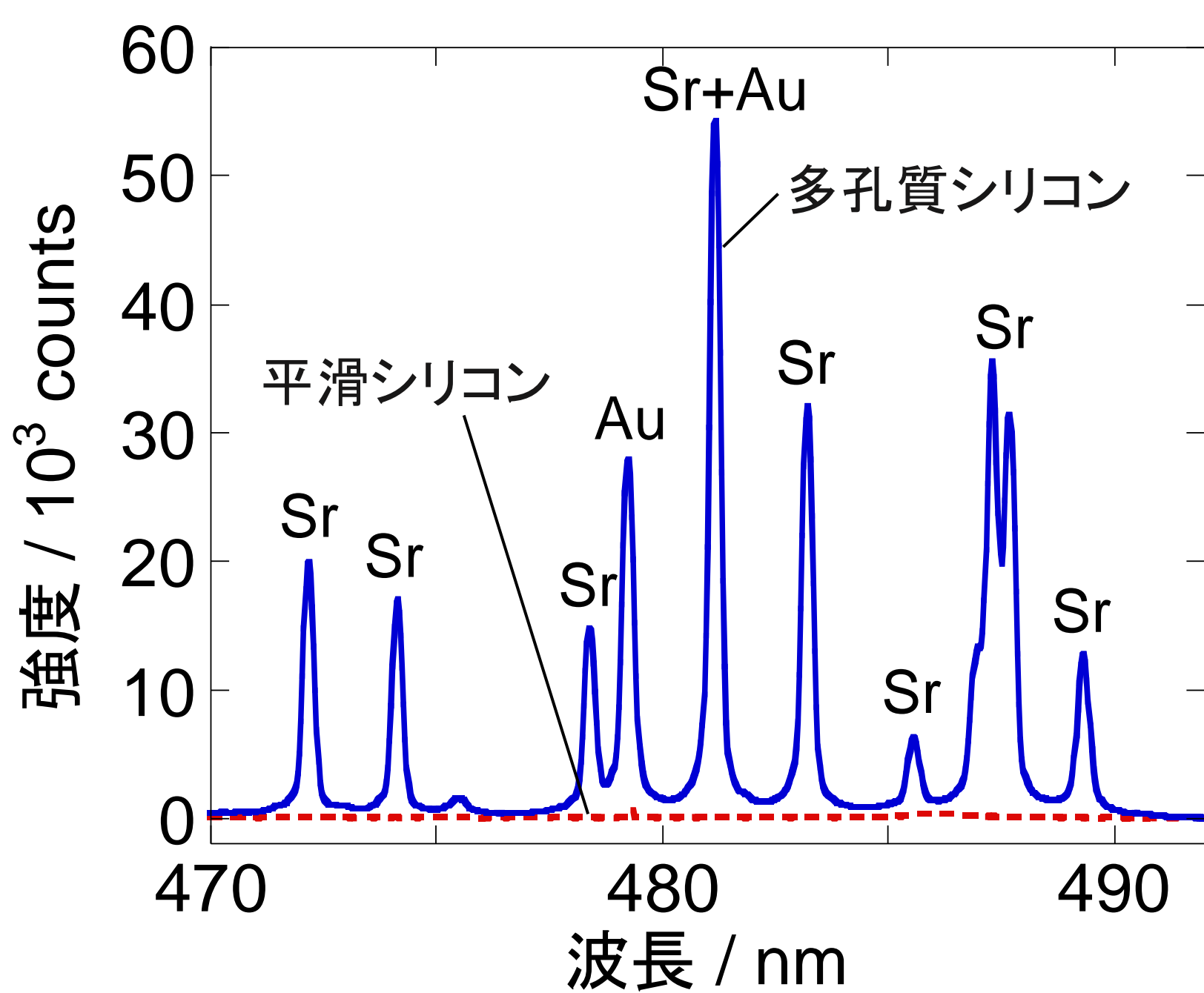
固体基板上に試料溶液を滴下・蒸発乾固させ、形成した残留物のLIBS分析を行う手法
微量溶液の分析が可能である一方、検出感度に課題 → 基板として多孔質シリコンを利用

○ 多孔質シリコン^[3]

本研究室独自の手法である金属援用エッチングにより作製、孔の底に貴金属ナノ粒子を有する複合材料を容易に作製可能

○ 微量溶液の分析^{[4],[5]} (試料: 1 mM 塩化ストロンチウム(SrCl₂), 5 μL)

平滑シリコンと多孔質シリコン上に試料溶液を滴下し、蒸発乾固LIBS分析



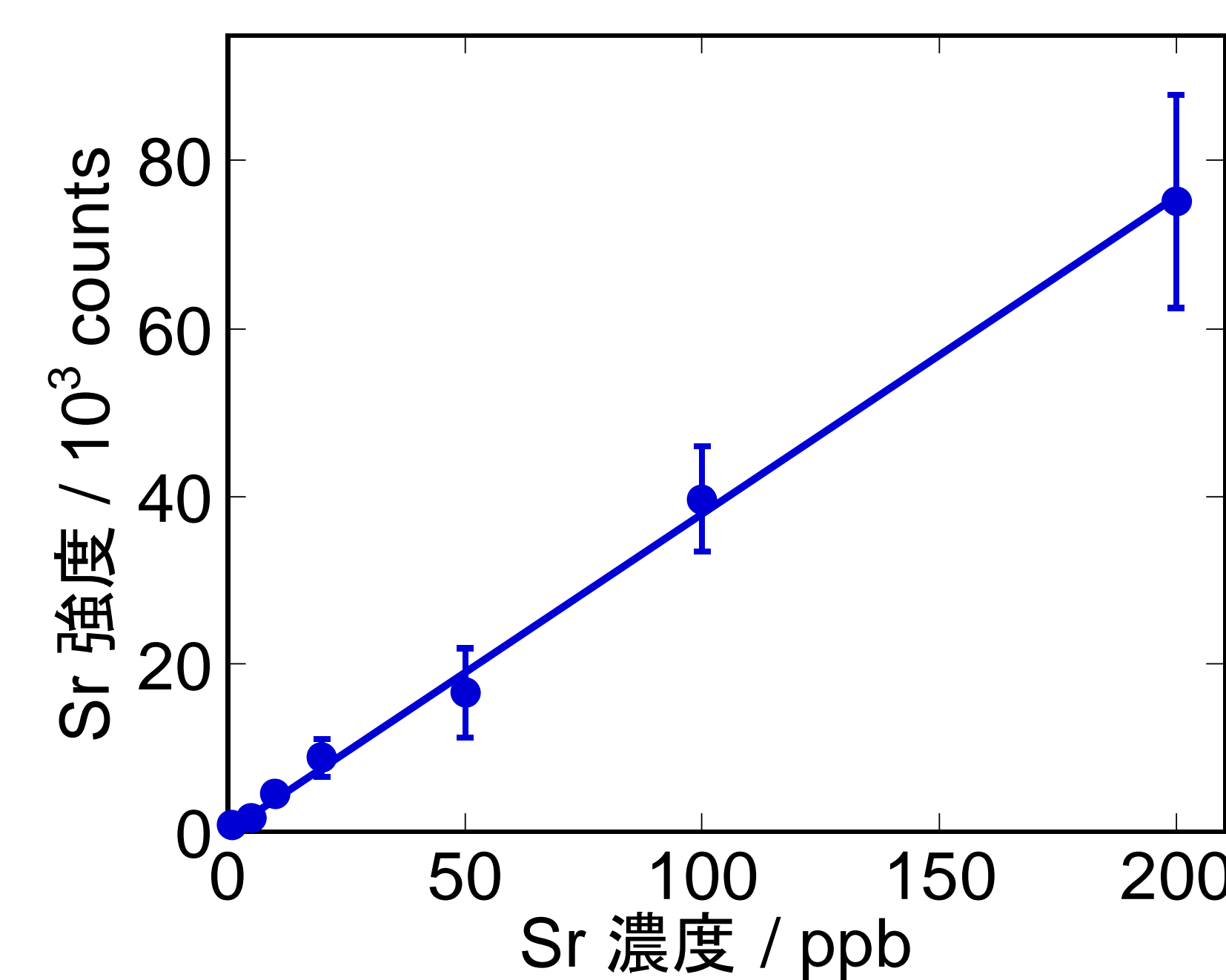
多孔質シリコンを利用すると、平滑シリコンの場合に比べて信号強度が著しく増大

多孔質シリコン基板表面の光反射率や熱伝導率が平滑シリコンと比較して低い

レーザー光のエネルギーが効率よくプラズマの生成に利用される

○ 微量希薄溶液の定量分析^[6] (試料: 1-200 ppb (μg/L) Sr溶液, 7 μL)

多孔質シリコン上に濃度の異なる試料溶液を滴下し、蒸発乾固LIBS分析
Sr濃度に対して得られたSr強度をプロットして検量線を作成



1-200 ppbの範囲において直線的な検量線が得られた

本手法による定量分析が可能

以下の式によって算出される検出限界(LOD): 0.67 ppb

$$LOD = \frac{3\sigma}{S}$$

σ: バックグラウンドの標準偏差
S: 検量線の傾き

「蒸発乾固LIBS」と「多孔質シリコン」を組み合わせることで、10μL以下の溶液から1 ppb以下のSrを検出可能

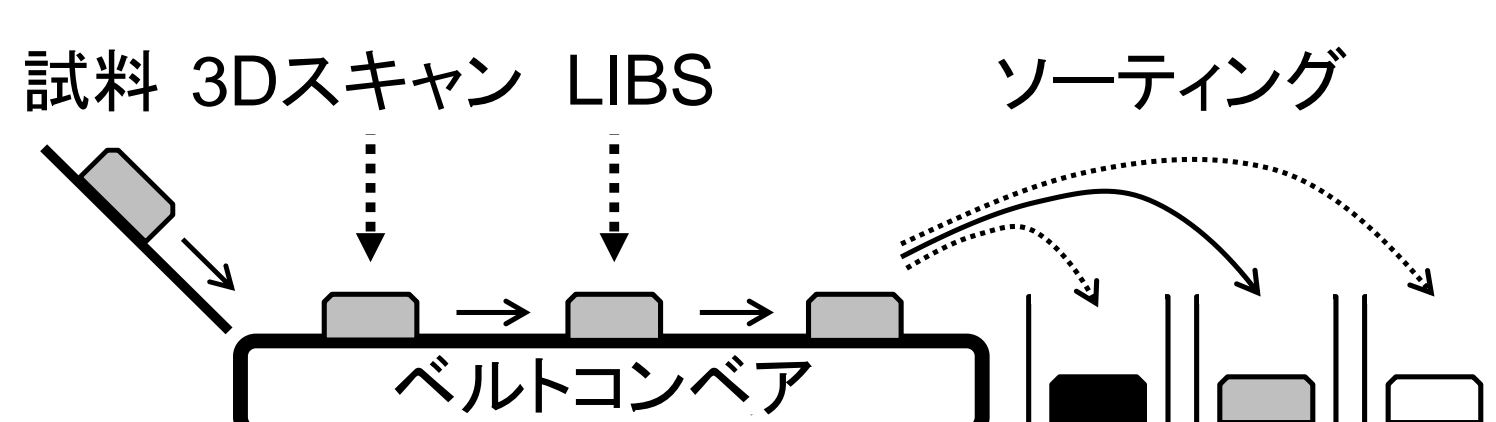
[2] M. A. Aguirre, S. Legnaioli, F. Almodovar, M. Hidalgo, V. Palleschi, and A. Canals, *Spectrochim. Acta, Part B*, **79**, 88 (2013).
 [3] S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, and H. Matsuda, *Electrochem. Commun.*, **5**, 632 (2003).
 [4] A. Matsumoto, Y. Shimazu, S. Yoshizumi, H. Nakano, and S. Yae, *J. Anal. At. Spectrom.*, **35**, 2239 (2020).

[5] A. Matsumoto, Y. Shimazu, H. Nakano, K. Murakami, and S. Yae, *Spectrochim. Acta, Part B*, **178**, 106143 (2021).
 [6] Y. Shimazu, A. Matsumoto, H. Nakano, and S. Yae, *Anal. Sci.*, accepted. (DOI: 10.2116/analsci.21N024)

LIBSの応用展開 | 産業分野でのその場元素分析

○ 材料分析

- 鉄鋼製造プロセスにおける分析技術^[7]
→ 鉄鋼材料や鉱石、スラグ、燃焼ガスなどプロセス全体への応用
- 金属材料のソーティング技術^[8]
→ LIBSにより組成分析
組成に応じて材料を分類(右図)



[7] Z. Wang, Y. Deguchi, F. Shiou, J. Yan, and J. Liu, *ISIJ International*, **56**, 723 (2016).
 [8] R. Noll, C. Fricke-Begemann, S. Connemann, C. Meinhardt, and V. Sturm, *J. Anal. At. Spectrom.*, **33**, 945 (2018).

○ 微量液体の分析

- 半導体製造プロセスにおける洗浄水のモニタリング^[9]
→ 洗浄液を限界まで使用することが可能となり、歩留まりの向上、コストや環境負荷の低減が期待
- めっき液など工業廃液の簡易分析
- 水圏環境の調査

半導体洗浄液の分析装置
(島津製作所HPより)



半導体洗浄液を蒸発乾固LIBSにより分析

[9] Y. Ito, T. Ono, R. Bhandari, H. Yamaguchi, and M. Ihara, *Shimadzu Review*, **74**, 177 (2017).